

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 57-183745
(13) Date of publication or application : 12.11.1982

(S1)Int.Cl. C07C 69/86
C07C 69/86 //
801J 27/08
801J 31/02
801J 31/04
801J 31/12
801J 31/22
801J 31/24

(21)Application number : 56-087824 (71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD
(22)Date of filing : 08.05.1981 (72)Inventor : WATANABE TOMOYA
FUKUOKA SHINSUKE

(64) PRODUCTION OF CARBONIC ESTER

(S2) Abstract

PURPOSE: The ester-interchange reaction between a carbonic alkyl ester and an aromatic hydroxy compound is conducted in the presence of a catalyst of a specific metal salt or its complex to produce the titled compound used to produce carbamic esters with industrial advantages.

CONSTITUTION: In the presence of a catalyst composed of at least one selected from compounds of copper family elements and their complexes and complexes of alkalinmetals, zinc family elements, titanium family elements and iron family elements such as Li(acac), Zr(acac)₄ Fe(acac)₃ where acac is acetylacetone, the ester-interchange reaction between a carbonic ester such as dimethyl carbonate or methyl phenyl carbonate and an aromatic hydroxy compound such as phenol, α -and β -naphthol, cresol isomer, is conducted to produce a carbonic ester bearing at least one aryl group.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(Patent number)

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

◎ 日本国特許庁 (JP) ◎ 特許出願公報
 ◎ 公開特許公報 (A) 昭57-183745

◎Int. Cl. ³ C 07 C 69/96 68/06 // B 01 J 27/08 31/02 101 31/04 31/12 31/22 31/24	識別記号 7055-4H 7059-4G 7059-4G 7059-4G 7059-4G 7059-4G 7059-4G	序内整理番号 7055-4H 7059-4G 7059-4G 7059-4G 7059-4G 7059-4G 7059-4G	◎公開 昭和57年(1982)11月12日 発明の数 1 審査請求 未請求
			(全 6 頁)

◎炭酸エスチル類の製造方法

◎特 賜 昭56-67824

◎出 賜 昭56(1981)5月6日

◎發 明 著 濱田智也

倉敷市潮通3丁目13番1旭化成
工業株式会社内

◎發 明 著 福岡伸典

倉敷市潮通3丁目13番1旭化成
工業株式会社内

◎出 賜 入 旭化成工業株式会社

大阪市北区堂島浜1丁目2番6
号

◎代 理 人 弁理士 阿形明

明細書

1. 発明の名前 炭酸エスチル類の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 鋼族金属の焼成及び焼体、アルカリ金属、重鉄族金属、チタン族金属及び銅族金属の焼体から選ばれた1種又は2種以上からなる触媒の存在下に少なくとも1個のアルキル基を有する炭酸エスチル類を芳香族ヒドロキシ化合物と反応させ、エステル交換させることを特徴とする少なくとも1個のアリール基を有する炭酸エスチル類の製造方法。

2. 触媒がLi_n (acac)_m、Sr (acac)_n 及びBa (acac)_p (ここでacacはアセチルアセト酸子である)から選ばれたものである特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 触媒がLi_n (acac)_m、Sr (acac)_n 及びBa (acac)_p (ここでacacはアセチルアセト酸子である)から選ばれたものである特許請求の範囲第2項記載の方法。

4. ホタツイン類、キレート化剤又はアルカリ金属ハニゲン化物の少なくとも1種の共存下で行なう特許請求の範囲第1～3項記載の方法。

5. 効能銀の添加剤が、トリフッセムホスファジ、アセチルアセト酸、塩化リナウムから選ばれる特許請求の範囲第4項記載の方法。

6. 銀基-添加剤組合せ触媒が、Zr(acac)₄～LiClO₄又はFe(acac)₃～PPh₃ (acacは前記と同じ)である特許請求の範囲第4項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はエスチル交換による工業的に有利を挙げアリールエスチル類の製造方法に関する、さらには詳しくは特定の金属塩又は焼体を触媒に用いて、少くとも1個のアルキル基を含む炭酸アルキルエスチルから炭酸アルキルエスチル類を製造する方法に関するものである。

炭酸アリールエスチル類は、例えば第一アミンと反応させてイソシアナートの前駆体であるカル

パラジウムエステル類を製造することができ、またビスフェノールAの如き芳香族ヒドロキシ化合物と反応させることによつて芳香族ポリカーボネットを製造できるので、工業的に極めて有用な化合物である。

従来、このような炭酸アリールエステル類は、芳香族ヒドロキシ化合物をホスゲンと反応させることにより製造されているが、ホスゲンが致癌性であること及び反応に際して腐食性の強い塩化水素ガス又は塩酸が多量に生成することなどの理由から、ホスゲンを用いない炭酸アリールエステル類の製造が研究の対象となり、いくつかの提案がなされた。例えば、バラジウム触媒を用い酸素ガスの存在下に芳香族ヒドロキシ化合物と二酸化炭素を反応させる方法がある。この方法は比較的収率が良好であるが、薬剤をバラジウム触媒を適用すること及び爆発の危険を避けるために、二酸化炭素を大過剰に使用しなければならないことなどの不利益があり、更に反応中に生成する水を除くために乾燥剤を使用しなければならないので、工業

すなわち、本発明の目的は、炭酸アルキルエステルを芳香族アルコールとエステル交換反応するまで極めて極めて有利に炭酸アリールエステルを製造する方法を提供することにある。

すなわち、本発明に従えば、周期律表の鋼族金属の塩並びに錯体、周期律表のアルカリ金属、亜鉛族金属、チタン族金属及び鉄族金属の錯体から選ばれた1種又は2種以上からなる触媒の存在下に少なくとも1個のアルキル基を有する炭酸エステル類を芳香族ヒドロキシ化合物と反応させることにより少なくとも1個のアリール基を有する炭酸エステル類を製造することができる。

本発明の方法において、原料として用いるアルキル基をもつ炭酸エステル類とは、少なくとも1個のアルキル基をエステル成分として分子内に有する炭酸エステル類をいい、ジアルキルエステル及びアルキルアリールエステル類を包含する。さらに具体的に説明すれば、アルキル基を2個有するエステル類の場合には、一般式 RCO(O)OR' (R,R'はアルキル基、錯體基、アラーキル基、

アルキルエステル類を原料としてフェノール類とエステル交換反応させる方法も提案されている。例えば、バラジウム系触媒を用いて炭酸アルキレンエステルとフェノールを反応させる方法、ルイス酸又はアルコキシン金属触媒の存在下に炭酸アルキルエステルをフェノール及びフェノールのカルボン酸エステルと反応させる方法あるいはメタ化合物の存在下に炭酸アルキルエステルをフェノール類と反応させる方法などがあるが、いずれも目的物の収率が低く、生成物の分離や純度の回収が容易でなく、更にはルイス酸の場合はその腐食性が問題となるなど、これらは工業的に実施するには克服されるべき課題となつてゐる。

著者らは、このような実情にかんがみ、炭酸アルキルエステル類をエステル交換により炭酸アリールエステル類を製造する方法において、特に触媒に着目して多くの実験を行つた結果、従来知られた方法に比べてはるかに工業的に優れた方法を見出した。

筆を改めし、(R,R')はそれぞれ同じでも異なつてもよく、またRとR'は結合して環を構成する成分であつてもよい。()で表わされる物質である(アリール基又はメチルカーボネット、ジジクロベキシルカーボネット、ジブチルカーボネット、エチルメチルカーボネット、ジベンジルカーボネット、エチレンカーボネット及びプロピレンカーボネットなどを代表的に挙げることができる。これらの錯体物質はエステル交換反応によつてモノアリールエステル化又はジアリールエステル化される。また、アルキル基1個を有する炭酸エステル類の場合には、そのアルキル基のみがエステル交換してアリール化されるが、このようないずれ物質は、一般式 RCO(O)OR' (R,R'は前記と同じで、R'は芳香族基である。)で表わされるもので、例えばメチルフェニルカーボネット、エチルフェニルカーボネット、メチルナフチルカーボネット、エチルナフチルカーボネットなどを代表的に挙げることができる。

また、本発明の方法において前記の炭酸エステ

ルと反応させるのに用いる芳香族ヒドロキシ化合物は、OH 基が芳香族基の炭素原子と直接結合しているもので、該芳香族基は炭素環式又は複素環式の单環、多環又は結合多環のいずれでもよく、さらに单結合、二重結合、あるいは2個または多個の基によつて互いに結合された2個又はそれ以上の環式系(单環、多環又は結合多環)であつてもよい。さらに、これら環の水素原子が他の置換基、例えばアルキル基、アルコキシル基、ハロゲン、エトロ基、エトリル基等で置換されていてもよい。

このような芳香族ヒドロキシ化合物の例としては、フェノール、オーナフターノール、クレゾールの各異性体類、クメノールの各異性体類、クミルフェノールの各異性体類、メトキシフェノールの各異性体類、エトロフェノールの各異性体類、ベンジルフェノールの各異性体類、クマロフェノールの各異性体類、ベンゼンスルホニルフェノールの各異性体類、スマリルフェノールの各異性体類、ヒドロキシビリジン及びヒドロキシ

$\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OC})_3$ 、 $\text{Co}(\text{メチカルン})_2(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{CoC}_6\text{H}_5(\text{OC})_3$ 、 $\text{Ni}-\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$ (ここで、acac はアセチルアセト酢酸エチル配位子を表わし、OAc はアセチル基、Bu はブチル基、Et はエチル基である)などを挙げることができる。特に好ましい触媒は $\text{Li}(\text{acac})$ 、 $\text{Zr}(\text{acac})_4$ 及び $\text{Fe}(\text{acac})_3$ である。

これらの触媒の使用量は種々によつて多少異なるが、通常触媒アルキルエステル 1 モルに対して、0.001～1 モル、好ましくは 0.005～0.25 モルの範囲で用いられる。

本発明の触媒には、収率の向上その他反応を容易にする目的で、一般式 $R^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{P}$ (ここで、R¹、R² 及び R³ はアルキル基、アリール基を表わし、それぞれ異なつていても同じでもよい)で示されるホスファイン類、キレート化試剤及びアルカリ金属ハロゲン化物、具体的には、例えば PPPh_3 、 PBu_3 、 $\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{PPPh}_3$ 、 PPh_2NMe 、 PPh_2NMe_2 、アセチルアセトン、エチレンジアミン、2,2'-ビビリジン、シクロヘキサジアミン、ビリジン、1,2,3-ト

キノリンの各種異性体類等を挙げることができる。さらにもまた、これらの芳香族基の水素が別の置換基によつて 1 個又はそれ以上が置換された化合物も好適に使用できる。

本発明の方法において、上記触媒エステル類を芳香族ヒドロキシ化合物と反応させるのに用いる触媒は、周期律表の第Ⅱ族金属の塩及び錯体、周期律表のアルカリ金属、遷移族金属、チタン族金属及び鉄族金属の錯体から選ばれた 1 種又は 2 種以上を組合せたものであつて、例えば $\text{Li}(\text{acac})$ 、 $\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 、 CuCl 、 CuCl_2 、 CuBr 、 CuI 、 CuI_2 、 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 、オレイン酸銅、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cu}$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Cu}$ 、 AgNO_3 、 AgBr 、ピクリン酸銅、 $\text{AgO}_2\text{H}_4\text{OClO}_4$ 、 Ag (フルバレン)₂ NO_3 、 $[\text{Cu}(\text{OAc})_2-\text{t-Bu}]_n$ 、 $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}]_n$ 、 $\text{Zn}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Cd}(\text{acac})_2$ 、 Ba_2Cd 、 Ba_2ZnO_4 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$ 、 $\text{TiO}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Ti}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Ti}(\text{x-C}_6\text{H}_5)_2\text{OCl}_2$ 、 $[\text{Ti}-\text{x-C}_6\text{H}_5\text{OCl}_2]_{20}$ 、 $\text{Zr}(\text{acac})_4$ 、ジルコノゼン、フェロセン、 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CO})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、

リアミノプロパン、ダリシンアミオン、エチレンジアミン酸銅、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 NaCl 、 KCl (ここで、R¹ はメチル基、Bu はブチル基、Ph はフェニル基である)などの少なくとも 1 種の先導下で行なうことができる。これらの物質は少量用いても有効であるが、通常触媒に対し少量使いし過剰に用いることが好ましい。またこれらは 1 種のみならず複数を組合せて添加することもできる。

本発明の方法において、触媒と共存物質の好ましい例としては、 $\text{Zr}(\text{acac})_4-\text{PPPh}_3$ 、 $\text{Zr}(\text{acac})_4-\text{PPh}_3$ 、 $\text{LiCl}-\text{LiCl}$ 、 $\text{Zr}(\text{acac})_4-\text{LiCl}$ 、 $\text{Fe}(\text{acac})_3-\text{PPPh}_3$ 、 $\text{Fe}(\text{acac})_3-\text{LiCl}$ などを代表的に挙げることができ、特に好ましい触媒・共存物質の組合せは $\text{Zr}(\text{acac})_4-\text{LiCl}$ 、 $\text{Fe}(\text{acac})_3-\text{PPPh}_3$ である。

本発明の方法において、上記触媒の存在下に反応させる接触アルキルエステルと芳香族ヒドロキシ化合物の使用割合は、アリールエステル化されるべきアルキルエステル基 1 個に対して 1 モル以

基を有する芳香アリールエステルの中に概念的に入れられるものである。

本発明の方法は、通常溶剤媒体中で実施するが、芳香族ヒドロキシン化合物を反応成分よりもはるかに過剰量用いて液体に利用することが好都合である。もちろん、反応成分類に対して不活性で触媒のエステル交換反応をさまたげない溶剤を液体に使用することができる。このような溶剤としては、例えばベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の錯状又は環状脂肪族化水素類；ベンゼン、トルエン、カブタノン等の芳香族化水素類；ジメチルエーテル、オトナヒドロフラン等のエーテル類；メチレンクロリド、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類及び芳香族ハロゲン化合物、さらにケトン、アルデヒド類等が挙げられる。

また、本発明の方法に用いられる反応器皿は、供給物質としての炭酸アルキルエステル及び芳香族ヒドロキシン化合物の用いられるそれぞれの物質により、更に用いられる触媒系の種類によつて異なるが、通常50～350°C、好ましくは100～

250°Cの範囲である。また、反応は通常大気圧下で行なわれるが、必要に応じて加圧下又は減圧下に行なうこともできる。

また、本発明の方法においては、反応で遊離する脂肪族アルコール類を反応系から除去することうが望ましいから、不活性ガス、例えば窒素、アルゴン、ヘリウム等を反応系に導入して該アルコール類を系外に駆出することが好都合であり、反応成分によつては反応系の温度より低い沸点を有する、例えば脂肪族炭化水素類を反応系に加えると有利な場合が多い。

本発明の反応時間は、反応の各種の条件によつて一概にいえないが、数分～數十時間、通常は1～10時間である。

次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例1

ジメチルカーボネート 4 mmol (880 mg)、ウニカル 2.5 mmol (2330 mg) 及び Zr(acac)₄

1 mmol (434 mg) を冷却管付き 25 mL のナス型クラークに入れ、密閉下に 130°C の反応系温度で 1.0 時間反応させた。その結果、ジメチルカーボネート (DPG) 1.912 mmol (47.8 mg) 及びジジフェニルカーボネート (DPG) 0.983 mmol (2.2 mg) を得た。

実施例2～16

実施例1と同様の反応を行なうが、その触媒量をえた倍又は濃度条件を変更した場合、及び実施例1と操作条件は全く同じであるが、触媒を次表に示す触媒・助触媒的添加剤に変更した場合の実験をまとめて下掲第1表に示す。なお、添加剤は、触媒 2 g (acac)₄ に対し等モル添加使用した。

第 1 表

実施例 番号	触媒 - 共存物質	MPO 収率%	DFO 収率%	実験 条件
2	Zr(acac) ₄	7.0	0	總量 0.025 mmol 80~90°C
3	-	5.6	0	
4	-	27.8	0	160°C
5	- LiCl	31.4	0.8	
6	- NaCl	24.5	0.4	
7	- KCl	22.6	0.3	無機系 のほか 実施例 1と同 じ
8	- ZnBr ₂	13.9	0	
9	- PbBr ₂	10.9	0	
10	- Pb ₂ P(OBu) ₃ ZnBr ₂	15.3	0	
11	- CuCl ₂	37.3	0	
12	- CuCl ₂	8.8	0	
13	- Hg ₂ (CH ₃) ₂ RHg ₂	9.2	0	
14	- EDTA	16.9	0	
15	-	20.3	0	

としてハイドロゲンを用いたほかは全く同様に操作して反応を行なつた結果を下の表 2 表に示す。

第 2 表

比較例 番号	触媒 (1 mmol)	結果	
		MPO 収率%	DFO 収率%
1	なし	0	0
2	SnCl ₄	1.1	0
3	SnI ₄	5.0	0
4	BiCl ₃	0.7	0
5	TaCl ₅	0.4	0
6	TbCl ₃	0.3	0
7	WCl ₆	1.8	0
8	AlCl ₃	13.9	0

実施例 19 ~ 48

ジメチルカーボネートとフタノールを実施例 1 と同一の条件で反応させた。ただし、触媒のみを除いて下表中に示す各種触媒を用いた。なお触媒はそれぞれ 1 mmol 使用し、助触媒添加剤を第

実施例 1 ~ 6

ジメチルカーボネート 1 mmol (372 mg)、フタノール 2.5 mmol (2.35 g) 及び Zr(acac)₄ 1 mmol (694 mg) を冷却管付き 2.5 ml テスツ瓶フラスコに入れ、160°C で 4 時間反応させたところ、ジメチルエカルバカラート 1.6 mmol (49.0%) 及びソフニルカーボネート 0.043 mmol (1.1%) が得られた。

実施例 7

ジメチルカーボネートに代えてエチレンカーボネート 1 mmol (256 mg) を用いるほかは実施例 1 と同一条件で反応を行ない、ジメチルエカルバカラート 0.84 mmol (4.2%) を得た。

実施例 8

フタノールに代えて p-カタミルフェノール 2.5 mmol (5.3 g) を用いたほかは実施例 1 と同じ条件で反応を行ないメチルカーボネート 1.8 mmol (4.5%) を得た。

比較例 1 ~ 8

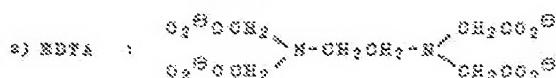
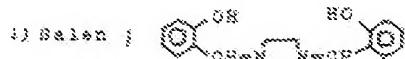
実施例 1 において、触媒を用いない場合及び触

用した場合はこれも 1 mmol 添加された。結果をまとめて第 3 表に示す。

第 3 表

実施例 番号	触媒 - 共存物質	MPO 収率%	DFO 収率%
19	Li(acac)	14.6	0.6
20	Li(C ₄ H ₉) ₂	0.6	0
21	NaH(C ₄ H ₉) ₂	0.6	0
22	Na(acac)	0.6	0
23	Zn(acac) ₂	7.8	0
24	Cd(acac) ₂	10.4	0
25	Cd(C ₄ H ₉) ₂	0.6	0
26	Hg(C ₄ H ₉) ₂ OAc	12.0	0
27	Pb ₂ Hg ₂	14.0	0
28	TiO(acac) ₂	0.6	0
29	Ti(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₂ OCl ₂	14.0	0
30	ジルコニヤン	20.0	3.0
31	Zr(acac) ₄ -CaCl ₂ -LiCl	35.0	4.0
32	CaCl ₂	18.0	0

33	CuCl-LiCl	8.3	0
34	CuCl-PPh ₃	14.6	s
35	CuI	10.2	s
36	Cu(OAc) ₂	12.0	s
37	Cu(AcAc) ₂	20.6	s
38	Cu(AcAc) ₂	18.4	s
39	Cu(OAc) ₂	26.0	s
40	AgBr	10.3	s
41	ビクリン>	13.0	s
42	Ts(AcAc) ₂	4.2	s
43	Ts(AcAc) ₂ -LiCl	16.6	s
44	Ts(AcAc) ₂ -PPh ₃	8.6	s, s
45	フェロセン	15.6	s, s
46	フェロセン-PPh ₃	16.6	s, s
47	Cu(Balen) ¹	12.3	0
48	Ni(EDTA) ²	10.6	s



実施例 4 ~ 8

冷鉱器付 ESR 2.6 Gf ナメルフラスコ、Sr(AcAc)₂ 1 mmol (493 mg), フェノール 2.6 mmol (2356 mg) 及びフェニルメチルカーボネート 4 mmol (698 mg) を加え、180 ℃ で 4 時間反応させ、ジフェニルカーボネート 1,524 mmol (收率 38.1 %) を得た。

反応温度を 160 ℃ で 4 時間、同じ反応を行なつたところ、ジフェニルカーボネートが 2,472 mmol (收率 61.8 %) 得られた。

実施例 5 0 ~ 5 6

各種触媒 1 mmol (選択的添加剤を除いた場合には、これも 1 mmol) の存在下に、フェニルメチルカーボネート 4 mmol (698 mg) とフェノール 2.6 mmol (2.33 g) を 160 ℃ で 4 時間反応させた。得られた結果を用いた触媒とともに以下表第 4 表にまとめて示す。

第 4 表

実施例番号	触媒 - 共存物質	DFO 收率%
50	Sr(AcAc) ₂ -PPh ₃	45.7
51	s - LiCl	38.9
52	s - NH ₂ (CH ₂)NR ₂	41.4
53	s - CuCl	58.4
54	Ts(AcAc) ₂ -PPh ₃	29.3
55	s - LiCl	24.3
56	Zn(AcAc) ₂	31.9